

RIVISTA

A. CAMPETTI.

Il principio di Nernst nella Chimica-Fisica.

1.° Le considerazioni qui esposte non presentano alcuna novità e si possono facilmente ritrovare completamente svolte nelle memorie del Nernst e dei suoi scolari e nei lavori del Planck che derivano dal noto teorema enunciato per la prima volta dal Nernst nel 1906. (*Ueber die Berechnung chem. Gleichgewichte aus thermischen Messungen. Gött. Nach.*). Anzi già in questa rivista il Prof. Corbino in una sua esposizione della teoria dei quanti di energia aveva accennato come da essa teoria si possa ricavare come conseguenza il detto principio di Nernst.

Tuttavia, poichè in quella esposizione si era parlato del teorema di Nernst solo incidentalmente e d'altra parte esso principio, specialmente nella forma più restrittiva, ma più semplice ed evidente datagli dal Planck (forma del resto giustificata anche dalle più recenti esperienze calorimetriche a bassa temperatura) riceve ognora nuove applicazioni nella Chimica-Fisica, non mi sembra inutile di riassumere qui brevemente i risultati ottenuti sotto forma piana ed elementare, facilmente accessibile anche a chi non si è particolarmente occupato delle applicazioni della Termodinamica alla Chimica teorica.

2.° Ricordiamo intanto che per un processo isoterma che ha luogo alla temperatura assoluta T , se L rappresenta il lavoro esterno e V la variazione (diminuzione) dell'energia totale del sistema si ha, tenuto conto dei due principi della termodinamica:

$$(1) \quad L - V = T \frac{dI}{dT}$$

giacchè $L - V$ rappresenta la quantità totale Q di calore che il sistema prende dall'esterno.

D'altra parte, se definiamo l'entropia S mediante l'equazione

$$\Delta S = \sum \frac{q}{T}$$

od usando la notazione differenziale

$$(2) \quad dS = \sum \frac{q}{T}$$

siccome per un processo iso'ermo ($T = \text{costante}$)

$$(3) \quad dS = \frac{1}{T} \sum q = \frac{Q}{T}$$

ed inoltre

$$(4) \quad Q = \sum q = L - V$$

risulta

$$(5) \quad dS = \frac{dL}{dT}.$$

3.° Se ora partiamo dalla equazione (1) e riferendoci al caso degli equilibri chimici identifichiamo V col calore C di reazione e supponiamo inoltre che C sia noto in funzione della temperatura, non per questo risulta determinato L , giacchè se $\varphi(T)$ soddisfa alle (1), vi soddisfa pure

$$\varphi(T) + \alpha T$$

essendo α una costante arbitraria, il che corrisponde a dire (in forza della (5) o della (2)) che la entropia S è determinata a meno di una costante. Questo dunque porta alla conseguenza che non è possibile stabilire l'equilibrio chimico partendo dai soli dati termochimici, a meno di introdurre una qualche ipotesi ausiliaria mediante la quale quella costante possa esser determinata.

Questa ipotesi ausiliaria fu, come è noto, introdotta dal Nernst nel 1906 (l. c.) colle seguenti considerazioni. Per quanto L e V non siano in generale uguali fra loro, tuttavia a temperature non troppo elevate e quando si escludano i gas e le soluzioni diluite, cioè pei sistemi in cui figurano solo sostanze solide o soluzioni concentrate (*sistemi condensati*) la differenza tra L e V è quasi sempre molto piccola (ad esempio le pile con solo liquidi e solidi); in conseguenza viene naturale l'ipotesi che per temperature molto basse, cioè in vicinanza dello zero assoluto sia $L = V$ e quindi

$$(6) \quad \lim_{dT} \frac{dL}{dT} = \lim_{dT} \frac{dV}{dT} \text{ per } T = 0$$

ed è facile vedere che questo valor limite è pure lo zero, di guisa che in una rappresentazione grafica le curve che corrispondono alle due funzioni L e V si raccordano per $T = 0$ con una tangente parallela all'asse delle temperature.

4.° Ammessa questa ipotesi, che va sotto il nome di principio o teorema di Nernst, si possono facilmente ricavare alcune conseguenze molto importanti. Se infatti l'equazione (1) si riferisce ad una reazione invertibile che ha luogo alla temperatura T e se C è il calore di reazione, sarà

$$(7) \quad L - C = T \frac{dL}{dT}.$$

Ora, se specialmente la temperatura T non è troppo elevata, potremo approssimativamente rappresentare C mediante un'espressione del genere seguente

$$C = C_0 + a T + b T^2 + c T^3$$

e quindi l'equazione (7) si ridurrà a:

$$\frac{L}{T} - \frac{dL}{dT} = \frac{C_0}{T} + a + b T + c T^2.$$

A questa equazione si soddisfa ponendo

$$L = C_0 - a T \log T - b T^2 - \frac{c}{2} T^3$$

o più in generale

$$L = C_0 - a T \log T - b T^2 - \frac{c}{2} T^3 + \alpha T$$

essendo α una costante arbitraria.

Ora però

$$\frac{dC}{dT} = a + 2bT + 3cT^2$$

$$\frac{dL}{dT} = -a - a \log T - 2bT - \frac{3}{2}cT^2 + \alpha$$

e siccome per $T=0$ deve essere

$$\frac{dC}{dT} = \frac{dL}{dT}$$

si ha come conseguenza $a=0$, $\alpha=0$ e perciò

$$L = C_0 - b T^2 - \frac{c}{2} T^3$$

vale a dire L si può ricavare dai soli dati termici. E siccome per una reazione di equilibrio $L = RT \log K$, anche la costante di equilibrio e quindi l'equilibrio risulta determinato. E difatti seguendo un procedimento di questo genere e partendo dai soli dati termici il Nernst ha potuto calcolare il grado di dissociazione del vapor d'acqua, dell'anidride carbonica, del biossido d'azoto, trovando risultati in buon accordo coi dati sperimentali.

4.° La condizione implicita nel principio di Nernst

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dL}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dV}{dT} = 0 \text{ per } T = 0$$

porta come conseguenza, in forza della (5)

$$(8) \quad dS = 0;$$

dunque il teorema di Nernst si può anche enunciare dicendo che *allo zero assoluto l'entropia di ogni corpo chimicamente omogeneo solido o liquido possiede un valore determinato indipendente dallo stato di aggregazione e dalle trasformazioni che in esso possono aver luogo.*

Se allora indichiamo con S e S' i valori dell'entropia per due forme o stati del corpo in questione e con c_p e c'_p i calori specifici a pressione costante nei due casi, siccome in generale

$$S - S' = \int^T \frac{c_p - c'_p}{T} dT$$

dovendo, secondo l'ultimo enunciato essere per $T=0$, $S=S'$ risulta:

$$(9) \quad S - S' = \int_0^T \frac{c_p - c'_p}{T} dT$$

il che porta a dire che per $T=0$ deve essere $c_p = c'_p$.

Se non che le esperienze calorimetriche più recenti hanno mostrato che i calori specifici dei corpi solidi e liquidi tendono verso zero coll'avvicinarsi allo zero assoluto. Ora questo risultato dell'esperienza è in accordo colla ulteriore ipotesi che *allo zero assoluto l'entropia di ogni corpo solido o liquido sia nulla.* In tale ipotesi infatti l'entropia S che è data in generale da:

$$S = \int \frac{c_p}{T} dT$$

e quindi per $T=0$ deve avere il valore

$$S_0 = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

dovrà ammettere pure per limite inferiore lo zero e quindi

$$(10) \quad S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT.$$

Ma da questa eguaglianza risulta per $T=0$ $c_p=0$, giacchè altrimenti l'entropia diverrebbe infinita per qualsiasi valore finito di T ; si può quindi, seguendo il Planck, enunciare il teorema di Nernst sotto la seguente forma più restrittiva ma più chiara e adatta alle immediate applicazioni: *L'entropia di un' unica sostanza condensata (solida o liquida) è nulla allo zero assoluto.*

5.° Vediamo ora mediante alcuni esempi come il principio di Nernst si presti molto bene sotto questa forma alla risoluzione dei problemi di Chimica-Fisica.

Riferiamoci ad un processo *isotermico* ($T = \text{costante}$) e *isobarico* ($p = \text{costante}$): in tal caso siccome, posto $V = -dU$, abbiamo per le (1) e (5):

$$dU - T dS = 0$$

si potrà anche scrivere

$$dU - T dS + p dv = 0$$

od anche

$$(11) \quad d(U - TS + pV) = 0$$

vale a dire per le trasformazioni isoterme e isobariche l'espressione

$$U - TS + pV$$

che prende anche il nome di potenziale termodinamico deve restare costante.

Se quindi consideriamo due stati allotropici di una data sostanza e continuiamo ad indicare con U, S, v gli elementi relativi al primo stato e con U', S', v' quelli relativi al secondo sarà per le (11)

$$U' - U - T(S' - S) + p(v' - v) = 0$$

ma poichè

$$U' - U + p(v' - v) = C$$

essendo C il calore di trasformazione e per le (10)

$$S' - S = \int_0^T \frac{c'_p - c_p}{T} dT$$

risulta infine:

$$(12) \quad C = T \int_0^T \frac{c'_p - c_p}{T} dT.$$

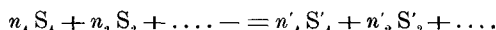
Se quindi è noto il calore di trasformazione e se sono pure noti i calori specifici delle due forme od almeno la loro differenza in funzione della temperatura, risulta pure individuata la temperatura T di trasformazione. Ad esempio per la trasformazione dello zolfo si ha:

$$C = 1,57 + 1,15 \cdot 10^{-5} T^2$$

$$c'_p - c_p = 2,3 \cdot 10^{-5} T;$$

da ciò segue $T = 369,5$, cioè nella scala ordinaria $t = 96,5$, mentre l'esperienza dà $t = 95,4$.

6.° Si vogliano ora applicare le considerazioni sopra svolte agli equilibri chimici in sistemi omogenei condensati e sia



l'equazione di reazione e siano $c_1, c_2 \dots c'_1, c'_2 \dots$ le concentrazioni nell'equilibrio delle S e delle S': poniamo come al solito

$$K = \frac{c'_1{}^{n'_1} c'_2{}^{n'_2} \dots}{c_1{}^{n_1} c_2{}^{n_2} \dots}.$$

In questo caso la relazione di Van't Hoff

$$\frac{d \log K}{dT} = - \frac{C}{RT^2}$$

ci dà soltanto, secondo l'antica termodinamica

$$\log K = \frac{1}{R} \int \frac{C}{T^2} dT + \text{costante}.$$

Il principio di Nernst conduce invece facilmente alla relazione:

$$(13) \quad R \log K = \frac{C}{T} - \int_0^T \frac{dC}{dT} \frac{dT}{T}$$

e perciò il problema dell'equilibrio risulta completamente determinato mediante la sola conoscenza dei dati termochimici.

La (13) ci dà anche questo risultato notevole: se l'equilibrio cui la (13) si riferisce corrisponde ad una reazione senza sviluppo od assorbimento di calore, $\log K = 0$ e perciò $K = 1$: effettivamente non è facile trovare delle reazioni di equilibrio per cui sia $C = 0$; tuttavia nei casi in cui il calore di reazione è molto piccolo e tale si mantiene almeno in un certo intervallo di temperatura, la costante K di equilibrio assume in realtà valori non molto differenti dall'unità.

Per dare un esempio di applicazione della formula (13) supponiamo si voglia determinare il grado di dissociazione di un elettrolito binario debole, ad esempio di un acido debole, per cui in conseguenza valga la legge di diluizione di Ostwald. In tal caso, se c_1 è la concentrazione delle molecole indissociate, c'_1 quella degli ioni (essendo poi

$$c_1 = (1 - \alpha) c, \quad c'_1 = \alpha c,$$

ove c è la concentrazione totale) sarà:

$$K = \frac{c'_4{}^2}{c_4}$$

e per conseguenza

$$R \log \frac{c'_4{}^2}{c_4} = \frac{C}{T} - \int_0^T \frac{dC}{dT} \frac{dT}{T}$$

od anche:

$$R \log \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{C}{T} - \int_0^T \frac{dC}{dT} \frac{dT}{T}.$$

Perciò si vede come il problema sia completamente risoluto noto C in funzione di T , cioè mediante i soli dati termici, il che non era possibile coi soli principi della termodinamica classica.

In modo analogo si possono trattare gli equilibri di eterificazione, si può ricavare la solubilità del calore di soluzione etc.

La breve discussione e i pochi esempi qui riportati ci permettono di riconoscere quale importanza abbia acquistato il principio di Nernst per la risoluzione dei problemi di Chimica-Fisica: la dipendenza di questo principio dalla teoria dei quanti non può essere qui trattata, poichè si uscirebbe così dal campo, cui abbiamo voluto limitarci, delle applicazioni cioè della termodinamica alla Chimica Fisica.

Torino, Marzo 1913.
